Ueber die Darstellung des 3,3-Dibenzyl-2-phenyl-indolenins und über die Anlagerungsprodukte von Säurehalogeniden an 3,3-Dimethyl-indolenin

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Eduard Wulkow
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 12. V. 1932
Tag der Promotion: 25. VII. 1932

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen K.G., Ohlau i. Schl.

107

Referenten:

Professor Dr. H. Leuchs

Professor Dr. W. Schlenk

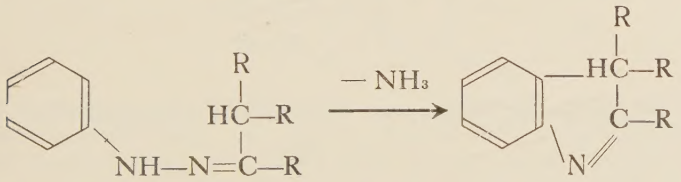
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0176

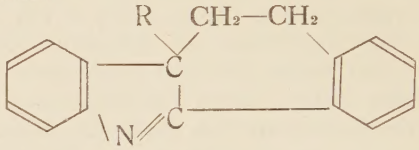
Im Jahre 1913 hatte H. Leuchs[1]) durch Kondensation von 2-Benzyl-hydrindon mit überschüssigem Phenylhydrazin einen Körper $C_{28}H_{25}N_3$ erhalten. Wie sich nach mannigfachen Untersuchungen ergab, stellte dieser Körper ein Anlagerungsprodukt von Phenylhydrazin an 3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin dar. Indolenine benennt man nach K. Brunner[2]) N-haltige, tertiäre Basen, deren Molekül aus einem Benzol- und hiermit ortho-kondensiertem Iso-pyrrolring besteht. Ihrer Struktur nach sind sie als Indolisomere zu betrachten. Wie bei der Indolsynthese nach E. Fischer[3]) geht man von den Arylhydrazonen der Ketone oder Aldehyde aus und baut den N-haltigen, fünfgliedrigen Kern durch Ringschluß auf. Damit hierbei Indolenine entstehen, muß ein tertiäres α-ständiges C-Atom in den Phenylhydrazonen vorhanden sein:



Im Gegensatz zu Fischers Indolsynthese, die eine Zinkchloridschmelze bei hoher Temperatur verlangt, besteht die Darstellungsmethode bei den Indoleninen in dem Gebrauch milderer Kondensationsmittel wie alkoholische Zinkchloridlösung oder alkoholische Halogenwasserstoff- und verd. Salzsäure[4]). Die eingangs erwähnte Gewinnung des 3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-indolenins durch H. Leuchs stellt in der erstmaligen Anwendung eines basischen Mediums eine grundsätzlich neuartige Methode dar, die bisher bei dem zitierten und dem aus Phenylhydrindon[5]) entstehenden Indolenin unter-

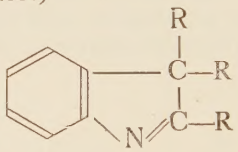
[1]) B. 46, 2214.
[2]) B. 31, 612.
[3]) A. 236, 116.
[4]) B. 31, 1943; 58, 1527; A. 461, 37—45.
[5]) A. 461, 39.

sucht worden ist. Neben Phenylhydrazin lagern sich auch Säureanhydride an die —C=N—Doppelbindung der Indolenine an. Bezüglich ihrer Anlagerungsfähigkeit lassen sich die bisher untersuchten in zwei Gruppen sondern: 1. in reaktionsträge, 2. in reaktionsfähige Indolenine. Zu der ersten Klasse gehören die Indolenine, die mit einem Tetralinring kondensiert sind:

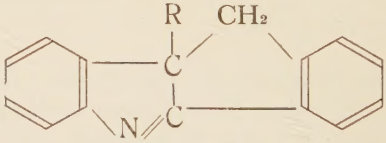


Zur zweiten Klasse zählen:

a) Indolenine, die offene Seitenketten tragen (R=aliph. oder arom. Rest)



b) Indolenine, denen ein Hydrindenring angegliedert ist:

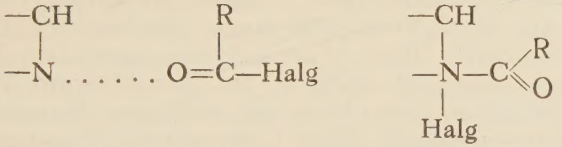


Die Anlagerungsfähigkeit von Essigsäure-, Benzoesäure- und Phtalsäureanhydrid sowie von Phenylhydrazin an die Stickstoff-Kohlenstoff-Gruppe unter Aufhebung der Doppelbindung ist der Inhalt der Arbeiten von H. Leuchs[6]) und seinen Schülern gewesen. Es konnte gezeigt werden, daß Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid reagieren, indem sich der Acylrest an das N-Atom, der Acetoxylrest an das C-Atom bindet. Der am Stickstoff befindliche Rest ist fest verkettet, während der am C-Atom befindliche O-Acylrest labil gebunden erscheint. Er ließ sich mit Methanol ver-

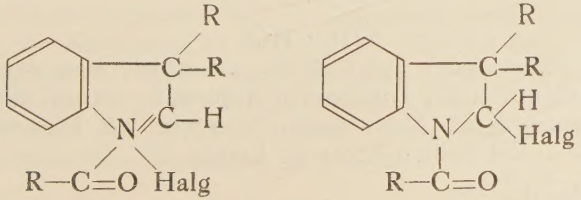
[6]) B. 58, 1520; 62, 871; 64, 1896. A. 461, 32.

äthern, mit methylalkoholischem Ammoniak durch NH_2 ersetzen, schließlich konnte die Verseifung zum Indolinol leicht durchgeführt werden.

Nachdem die Umsetzungen mit den Säureanhydriden die Reaktionsfähigkeit der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung erwiesen hatten, suchte ich Säurehalogenide zur Einwirkung zu bringen. Diese können ja als gemischte Anhydride von Halogenwasserstoff- und Carbonsäuren aufgefaßt werden. Wenn die Doppelbindung —C=N— durch Säureanhydride geöffnet wurde, mußte auch mit den reaktionsfähigeren Säurehaloiden eine Umsetzung erfolgen. Infolge der Doppelbindungen finden sich bei den tertiären Aminen am Stickstoff, bei den Säurehalogeniden am Carbonylsauerstoff Partialvalenzen, die über die erste Anlagerungsverbindung der beiden Komponenten nach folgendem Schema zu einer Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff führten:



So verbindet sich Pyridin mit Acetylchlorid[7]) unter starker Wärmeentwicklung zu einem Acetyl-chlor-pyridiniumsalz, das durch Wasser gespalten wird in salzsaures Pyridin und Essigsäure. Aehnlich gibt Pyridin mit Benzoylchlorid[8]) einen kristallinen Körper, der durch Wasser wieder in die Komponenten zerlegt wird. Die Indolenine werden demnach mit Säurechloriden und anderen Säurehalogeniden auch das Additionsprodukt mit fünfwertigem Stickstoff liefern, worauf sich das Halogenatom unter Aufhebung der Doppelbindung an das α-C-Atom binden wird:



[7]) B. 38, 1603.
[8]) G. chim. 22, II, 213.

Verlief der Versuch im angegebenen Sinne, so konnte das sicher reaktionsfähige Halogen umgesetzt werden und es war die Möglichkeit gegeben, über die Säurehalogenid-Anlagerungsprodukte Körper zu synthetisieren, wie sie H. Leuchs durch Umsetzung mit den Säureanhydriden erhalten hatte.

Vorstehende Erwägungen sollten am 2-Phenyl-3,3-dibenzyl-indolenin erprobt werden. Zur Darstellung ging man vom Dibenzyl-acetophenon aus. Nef[9]) berichtet über eine Darstellung, bei der er Acetophenon in Gegenwart von Alkali mit Benzylchlorid erhitzte. Hierbei verharzte ein großer Teil des Gemisches, die Ausbeuten an Keton waren gering. Mills und Akers[10]) gewannen bei dem Versuch, über Dibenzyl-acetessigester durch Ketonspaltung asymmetr. Dibenzyl-aceton herzustellen, nur Dibenzyl-essigester. Diesen führten sie in das Dibenzyl-acetamid über, das mit überschüssigem Methyl-magnesiumjodid nach Grignard as. Dibenzyl-aceton lieferte. Aus dem Säureamid mußte ähnlich mit Phenyl-magnesiumbromid Dibenzyl-acetophenon entstehen. Dibenzyl-Essigsäure ließ sich leicht in das Chlorid[11]) mit Thionychlorid überführen und dieses mit wäßrigem Ammoniak in das Dibenzyl-acetamid. Die Grignardsche Reaktion mit Phenyl-magnesiumbromid wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie bei den englischen Autoren, durchgeführt. Nützlich erwies sich ein Ueberschuß des Grignard Reagens (3—4-faches der berechneten Menge) sowie langes Erhitzen (18 Stunden) unter Rückfluß. Bei der Zersetzung der Grignard Lösung bildete sich nicht sogleich das Keton. Vielmehr gewann man ein Zwischenprodukt, das wohl das salzsaure Salz des entsprechenden Ketimins war, worauf seine Löslichkeit in Chloroform hindeutete:

$$C_6H_5 \cdot C(=NH \cdot HCl) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$$

Hydrolysierte man das Ketimin, so erhielt man das Keton. Die Ausbeuten an Dibenzyl-acetophenon waren nicht sehr zufriedenstellend. Auch gaben Versuche mit Dibenzyl-acet-N-äthyl-anilid keinen besseren Erfolg.

[9]) A. 310, 316.
[10]) J. Soc. 1925, 2475.
[11]) B. 45, 3546.

In glatter Reaktion ließ sich durch Zusammenschmelzen von Keton und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad das Phenylhydrazon darstellen. Das ölige Produkt kristallisierte erst bei der Behandlung mit Eisessig und konnte durch Umlösen aus Methanol gereinigt werden. Das Semicarbazon des Dibenzyl-acetophenons konnte weder mit der freien Base noch mit ihrem salzsaurem Salz gewonnen werden. Nach V. Meyer[12]) sind aromatische Ketone mit der Gruppierung:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH\,(CH_2 \cdot CH_3)_2$$

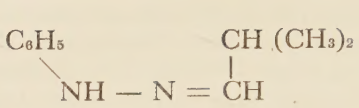
wobei an die Stelle der Wasserstoffe in den Aethylgruppen beliebige Alkyl- oder Arylreste treten können, der Oximierung nicht zugänglich. Nun entspricht das angeführte Kohlenstoffskelett, wenn man Methyl durch Phenyl ersetzt, dem des Dibenzyl-acetophenons. Die Phenyl-Gruppen vergrößern das Molekül noch und so ist wohl die durch die Raumbeanspruchung der Dibenzyl-Gruppen entstehende sterische Hinderung die Erklärung für die ausgebliebene Semicarbazonbildung.

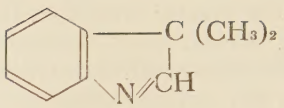
Das Phenylhydrazon wurde der Kondensation mit alkoholischer Zinkchloridlösung unterworfen, wie schon auf gleichem Wege das 2-Methyl-3,3-dibenzyl-indolenin entstanden war. Nach 20 stündigem Erhitzen wurde die amorphe Zinkchlorid-Verbindung des Indolenins, wie üblich, mit wäßrigem 25%igem Ammoniak und Aether zersetzt. Durch Schütteln des Aethers mit 2—n Salzsäure und der wäßrigen Lösung mit Chloroform trennte man das Indolenin als Chlorhydrat von den etwa entstandenen Zersetzungsprodukten bzw. Isomeren. Das aus dem Chloroform isolierte Indolenin-Chlorhydrat wurde mit einem Ammoniak-Aether-Gemisch wiederum zersetzt. Das bleibende Oel ergab Kristalle, die die freie Base $C_{28}H_{23}N$ darstellten. Aetherische Pikrin- und Perchlorsäure reagierten mit der Base unter Salzbildung.

Da die Ausbeuten an 2-Phenyl-3,3-dibenzyl-indolenin unlohnend waren, wählte man das bereits zugängliche 3,3-Dimethyl-indolenin als Ausgangsmaterial der weiteren Untersuchungen. K. Brunner[13]) hatte diese Base schon aus Isobutyliden-phenylhydrazon gewonnen:

---

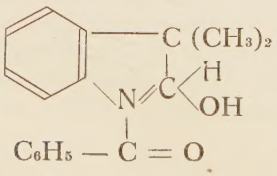
[12]) B. 24, 3546.
[13]) M. 16, 850.

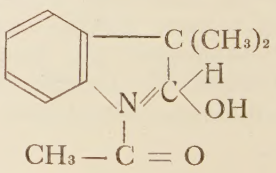




K. Brunner kondensierte das Phenylhydrazon mit alkoholischer Zinkchloridlösung, um dann mit Salzsäure die Zinkverbindung der Base zu fällen. Da die Versuchsbedingungen nur schwer einzuhalten waren, erhielt er hierbei statt der kristallinen Verbindung oft klebrige Flocken, die von der eingeschlossenen Mutterlauge nur mühsam zu trennen waren. Setzte ich aber etwas Eisessig zu der alkoholischen Zinkchloridlösung vor der Kondensation zu, so schied sich beim Erhitzen unter Rückfluß die Zinkdoppelverbindung der Base kristallin ab und ließ sich leicht isolieren.

Mit diesem Indolenin wurden nun Versuche mit Säurehalogeniden angestellt. Grundsätzlich kann gesagt werden, daß, mit Ausnahme des Bromcyan, eine Reaktion der Base mit den angewandten Säurehalogeniden stattfand unter gleichzeitig eintretender Erwärmung. Hierbei wurde die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufgesprengt unter Bildung von Säurehalogenid-Anlagerungsprodukten. Je nach der Natur der angewandten Haloide ließen sich die halogenhaltigen Acylderivate der Base oder ihre Derivate isolieren. Der letztere Weg mußte beschritten werden bei den Umsetzungen mit Benzoyl- bezw. Acetylchlorid. Die Entfernung des im Ueberschuß angewandten Säurechlorids aus dem öligen Reaktionsgemisch gelang nicht, da die chlorhaltigen Anlagerungsprodukte empfindlich gegen Feuchtigkeit sind und sogleich hydrolisieren. Auf ihre Isolierung mußte also verzichtet werden. Man schüttelte mit Wasser und erhielt durch Hydrolyse des Chlors das 1-Benzoyl-(oder 1-Acetyl)-3,3-dimethyl-2-indolinol:

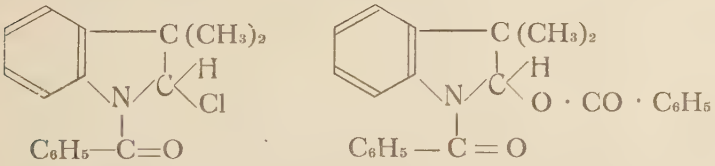




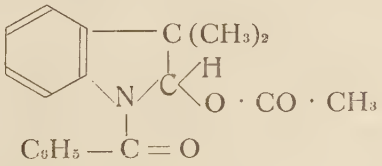
Die Identität der gewonnenen Körper mit den von

H. Leuchs[13*]) durch Hydrolyse des Dibenzoyl- bzw. Diacetyl produktes der Indoleninbase mit 90%iger Essigsäure erhaltenen Indolinolen wurde durch Vergleich der Löslichkeit, der Schmelz- und Mischschmelzpunkte sowie der Kristallform bewiesen.

Die die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms einmal erkannt war, versuchte man die Anlagerungsprodukte von Benzoylchlorid an das Indolenin mit Silbersalzen umzusetzen. Man schüttelte mit trocknem Silberbenzoat in absolutem Benzol. So entstand das 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-0-benzoyl-2-indolinol:

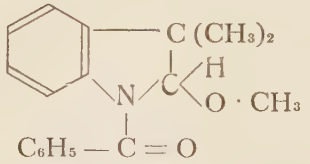


Dieses Benzoylderivat hatte H. Leuchs[14]) durch Erhitzen von 3,3-Dimethyl-indolenin mit Benzoesäure-anhydrid gewonnen. Seine Identität wurde, wie bei den Indolinolen beschrieben, durch Uebereinstimmung der chemischen Eigenschaften und der physikalischen Konstanten festgestellt. Das entsprechende 1-Acetyl-3,3-dimethyl-0-acetyl-2-indolinol konnte nicht erhalten werden, da Verseifung zum Indolinol eingetreten war trotz sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit. Gemischt fett-aromatische Säureanhydride waren noch nicht zur Reaktion auf die Base gelangt. Es bestand die Möglichkeit, mit Benzoylchlorid und Silberacetat ein Indolenin zu gewinnen, das in seinem Molekül gleichzeitig einen aliphatischen und einen aromatischen Säurerest trug. Es gelang die Darstellung des 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-0-acetyl-2-indolinols:



13*) B. 62, 879, 880.
14) B. 62, 880.

Das analoge 1-Acetyl-3,3-dimethyl-0-benzoyl-2-indolinol war ein Oel und infolge der Anwesenheit schwer zu entfernender Spuren kolloidalen Silbers nicht zur Kristallisation zu bringen. Neben den Silbersalzen der Carbonsäuren versuchte man, mit Silbernitrit und Silbercyanid das Benzoyl-Chlor Derivat der Base umzusetzen. An Stelle des erwarteten 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-nitro-indolins isolierte man lediglich das bereits bekannte Indolinol. Die Reaktion mit Silbercyanid ließ neben viel 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinol einen Körper gewinnen, der mit Neßlers Reagens eine rotbraune Fällung ergab. Doch ließ sich die Entstehung des Nitrils einer 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-carbonsäure nicht endgültig bewiesen. Der positive Verlauf hätte ein Seitenstück im N-benzoyl-2-CN-dihydro-chinolin gefunden, das sich in ähnlicher Reaktion aus Chinolin[15]) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Blausäure bildet. Außer der Hydrolyse und der Umwandlung mit Silbersalzen konnte mit Natriummethylat das Chloratom der Benzoylchlorid-Anlagerung verätherт werden zum 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-methoxy-indolin:

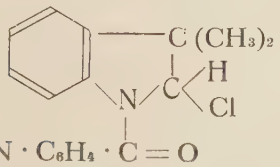


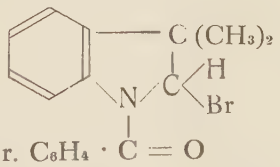
Diesen Körper hatte H. Leuchs[16]) aus dem Dibenzoylderivat des 3,3-Dimethyl-indolenins durch Erhitzen mit Methanol erhalten. Der mit Natriummethylat gewonnene Methoxykörper erwies sich identisch mit dem von H. Leuchs beschriebenen durch Vergleichen auf dem oben beschriebenen Wege. Phenolnatrium zur Einwirkung zu bringen, gelang hingegen nicht. Allerdings konnte Natriumchlorid-Bildung beobachtet werden; jedoch war ein einheitliches Produkt nicht zu gewinnen. Auch Verschmelzen des Diacetylderivates der Base mit Phenol konnte nicht den am C-Atom 2 befindlichen Acetoxylrest unter Bildung von Essigsäure absprengen, um an seine Stelle den Phenoxyrest treten zu

[15]) B. 38, 1604.
[16]) B. 62, 880.

lassen. Eine interessante Reaktion wäre die Umsetzung des Benzoyl-Chlor Derivates der Base mit metallischem Natrium gewesen. Hierbei sollten unter NaCl Bildung die frei gewordenen Valenzen der beiden Kohlenstoffatome die Molekülreste zusammenschließen; es wären dann zwei substituierte Dihydro-indolyl-Reste aneinandergekettet worden. Wohl entstand Natriumchlorid. Allein das bei der Isolierung bleibende Oel ließ keinen kristallinen Körper gewinnen. K. Brunner hatte die monomolekulare Base als Oel[17]) und nur die trimere als Kristalle erhalten. Es bleibt also zweifelhaft, ob die Reaktion überhaupt in dem erwarteten Sinne verlaufen ist, wenn man annimmt, daß analog auch hier in der öligen Form der monomere Körper vorliegt.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid hatten keine isolierfähigen Anlagerungsprodukte mit der Base geliefert. Nun zeigen bei aromatischen Verbindungen die substituierten Körper meist höhere Schmelzpunkte als der zugehörige Grundkörper (z. B. Benzoesäure F. P. 121°; o-Nitrobenzoesäure F. P. 148°). Es war Aussicht vorhanden, daß man bei der Anwendung von kernsubstituierten, aromatischen Säurehalogeniden zu kristallinen Anlagerungsprodukten gelangte, weil ihr Schmelzpunkt dann auch höher liegen sollte als der des aus dem Benzoylchlorid und 3,3-Dimethyl-indolenin gewonnenen öligen Anlagerungsproduktes. In der Tat konnte beim Verreiben mit p-Nitrobenzoylchlorid und beim Digerieren mit m-Brom-benzoylbromid die kristallinen Anlagerungsprodukte an 3,3-Dimethyl-indolenin isoliert werden, da, im Gegensatz zu der Reaktion mit Benzoyl- und Acetylchlorid, die Verseifung nicht so leicht eintritt:



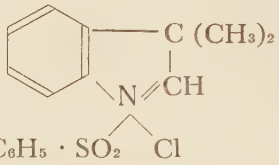


Das m-Brom-benzoylbromid wurde durch Zusammenschmelzen von Phosphorpentabromid und m-Brom-benzoesäure als

[17]) M. 16, 850.

farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit erhalten. Die Hydrolyse des 1-p. Nitrobenzoyl-3,3-dimethyl-2-chlor-indolins wurde durch Schütteln mit Wasser durchgeführt und gab das zugehörige Indolinol. Der Versuch, die Nitrogruppe im 1-p. Nitrobenzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinol mit Zink und Eisessig zur Aminogruppe zu reduzieren, gelang nicht.

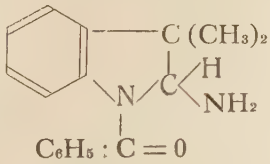
Zur Vervollständigung der Versuche wurde eine Reaktion mit Benzolsulfochlorid angestellt. Beim Digerieren des 3,3-Dimethyl-indolenins mit dem Sulfochlorid bildete sich ein Produkt, das sich nicht umlösen und ebensowenig zum Indolinol verseifen ließ. Zur Erklärung kann man vielleicht annehmen, da die Sulfochloride geringere Reaktionsfähigkeit besitzen als die Carbonsäurechloride, daß nur eine Additon an den Stickstoff stattfand, während die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff weiter besteht, wie dies als erste Stufe mit fünfwertigem Stickstoff für die Reaktion zwischen Base und Carbonsäurechloriden angenommen wurde:



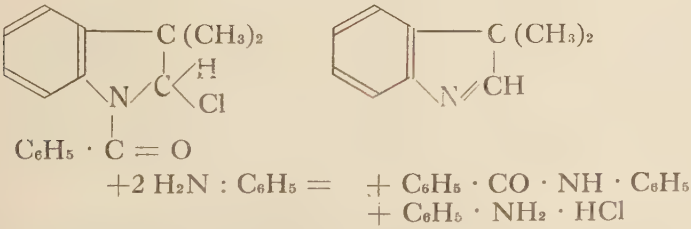
Vorländer[18]) hat gelegentlich seiner Untersuchungen über die Reaktion zwischen Benzolsulfo-chlorid und tertiären Aminen feststellen können, daß sich aliphatische, tertiäre Amine in wäßriger Lösung mit Benzolsulfo-chlorid zu gewöhnlichen quartären Tetra-alkyl-ammoniumbasen vereinigen; Trimethyl-amin und Benzolsulfo-chlorid ergeben $(CH_3)_3 \cdot N\,(C_6H_5SO_2) \cdot (Cl)$. Die starke Base dieses neutral reagierenden Chlorids war durch ein Hexachloroplatinat ausgezeichnet. Auch Aethyl-dimethyl-amin und Benzyl-dimethyl-amin bilden in Gegenwart von Wasser mit Benzolsulfo-chlorid quartäre Ammoniumverbindungen. Vorländer[19]) nimmt an, daß in wäßriger Lösung Trimethyl-amin ein verhältnismäßig beständiges Wasseraddukt der Art $NH(CH_3)_3|OH$ bildet, dessen NH-Gruppe durch Acylierung nachweisbar sein müßte.

[18]) B. 64, 1736.
[19]) B. 46, 3212.

Einen anderen Verlauf nahmen die Untersuchungen mit Aminen. Man lagerte, wie üblich, Benzoylchlorid an 3,3-Dimethyl-indolenin an und behandelte einmal mit Ammoniak, dann mit Anilin, schließlich mit Pyridin. Das bereits von H. Leuchs[20]) durch Erhitzen mit methylalkoholischen Ammoniak aus dem Dibenzoylderivat des 3,3-Dimethyl-indolenins gewonnene 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-amino-indolenin entstand unter Ersatz des Chlors durch die Aminogruppe und zeigte das gleiche Verhalten:



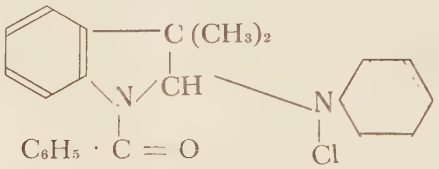
Ließ man statt Ammoniak Anilin einwirken, so erhielt man neben Benzanilid die freie Base zurück. Der Verlauf der Reaktion läßt sich vielleicht so deuten: Aus der Base und dem Carbonsäurechlorid entsteht das Anlagerungsprodukt. Beim Hinzutreten von Anilin im Ueberschuß wird die Affinität des Benzoylchlorids zu der primären Base größer als zum Indolenin. Es bildet sich Benzanilid unter Salzsäureabscheidung. Letztere gibt salzsaures Anilin, das sofort ausfällt. Benzanilid und 3,3-Dimethyl-indolenin können infolge ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Benzol voneinander getrennt werden:



Neben Ammoniak und Anilin ließ man das Benzoyl-Chlor-Derivat der Base mit Pyridin reagieren. Eine Umsetzung

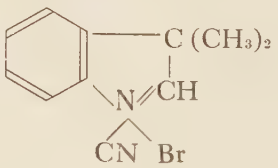
[20]) B. 62, 881.

konnte derart erfolgen, daß der dreiwertige Stickstoff des Pyridins in den fünfwertigen Zustand übergeht, um salzartig den Rest der benzoylierten Base und das Chloratom zu binden. Tatsächlich konnte ein Körper gewonnen werden, dessen Zusammensetzung einem Pyridiumsalz entspricht und der demgemäß wie folgt formuliert werden müßte:



Indolenin, Benzolsulfo-chlorid und Pyridin liefern kein derartiges Pyridiniumsalz. Lediglich das Reaktionsprodukt, das bei der Behandlung der Base mit Benzolsulfo-chlorid allein entstanden war, konnte nachgewiesen werden. Das Nichteintreten der Pyridiniumsalzbildung ist wohl eine Folge der additionell angenommenen Bindung des Benzolsulfo-chlorids an den Stickstoff des Indolenins; denn ein solcher Körper dürfte kaum mit Pyridin unter Salzbildung reagieren. Auch Vorländer[21]) fand, daß Pyridin allein und aromatische Amine, im Gegensatz zu den aliphatischen, sich nicht mit Benzolsulfo-chlorid, im Gegenwart von Wasser, zur Reaktion bringen lassen.

Schließlich konnten neben den genannten Säurehalogeniden auch Bromcyan und Chlorkohlensäureester interessante Umsetzungen erwarten lassen. Beide Reagentien bestehen aus einem Halogenatom, das einen negativen Rest trägt. Mit Bromcyan verlief die Reaktion sehr träge. Nach den Ergebnissen ist wohl auch hier, wie beim Benzolsulfo-chlorid nur eine Addition an den Stickstoff anzunehmen, worauf die rote Farbe der Kristalle schließen läßt:

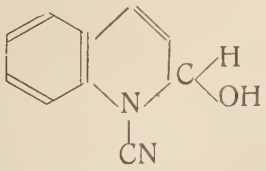


[21]) B. ZR. 1736.

Allein das Bromcyan befindet sich in sehr labiler Bindung; denn ein fünfwertiges Stickstoffatom, das zwei negative Radikale trägt, ist nicht beständig. So wird Bromcyan durch die Einwirkung der Wärme beim Umkristallisieren im vorliegenden Fall wieder abgespalten. Der Iso-pyrrolring im Indoleninmolekül verhält sich gegen Bromcyan anscheinend inerte. Eine Ringaufsprengung nach J. v. Braun'schem Schema würde wohl nur bei den Abkömmlingen des Dihydroindols, den Indolinen, eintreten. Dem 3,3-Dimethyl-indolenin ähnlich konstituiert sind Pyridin und Chinolin; doch verlaufen die Reaktionen mit Bromcyan in anderer Richtung. Pyridin wird nach vorangegangener Anlagerung aufgespalten. W. König[22]) konnte aus dem Reaktionsgemisch von Pyridin-Bromcyan einen Körper isolieren, der die Konstitution des zu erwartenden Aufspaltungsproduktes besaß:

$$Br.\,CH = CH - CH = CH - CH = N \cdot CN$$

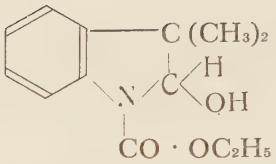
Beim Chinolin beobachtete J. v. Braun[23]) ein Anlagerungsprodukt, das sich nicht rein fassen ließ. Jedoch beim Schütteln mit Wasser erhielt er einen Körper wohl von untenstehender Struktur. Das Brom ist vom Stickstoff in die o-Stellung gewandert und dann verseift worden.



Chlorkohlensäure-ester ließ sich in glatter Reaktion mit 3,3-Dimethyl-indolenin umsetzen. Allein das 1-Carbäthoxy-3,3-dimethyl-2-chlor-indolin konnte, wie schon bei den Chloriden der Essig- und Benzoesäure berichtet, nicht isoliert werden. Daher schüttelte man mit Wasser und verseifte zum -1-Carbäthoxy-3,3-dimethyl-2-indolinol:

---

[22]) Journ. prakt. Chem. (2) 69, 105; 70, 19.
[23]) J. v. Braun, Festschrift für Otto Wallach, S. 336.



Pyridin und Chlorkohlensäureester[24]) bilden eine Additionsverbindung, die unter Entstehung von salzsaurem Pyridin sehr bald wieder zerfällt. Bei Abwesenheit von Wasser kann sich auch unter CO_2-Abspaltung Aethyl-pyridinchlorid bilden. Pyridin geht also nicht über die Additionsstufe mit fünfwertigem Stickstoff hinaus, wie es das Indolenin tut. Vergleichsweise ließe sich weiter anführen, daß N-Benzyl-piperidin[25]) mit Chlorkohlensäure-ester unter Selbsterwärmung ein Additionsprodukt liefert. Auf gleichem Wege verläuft die Umsetzung mit Jodessigsäure-methylester; hier konnte das Jod verseift werden zu Hydroxyl. Das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom ist hier gesättigt; so muß in den Fällen des N-Benzyl-piperidins ein Uebergang des dreiwertigen in den fünfwertigen Stickstoff angenommen werden. Eine merkwürdige Umsetzung stellt die Aufspaltung des Benzimidazolringes[26]) durch Benzoylchlorid dar. Benzimidazol besitzt die gleiche Konstitution wie 3,3-Dimethyl-indolenin, nur, daß an Stelle des die zwei Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatoms eine Iminogruppe getreten ist. Der Unterschied gibt sich sogleich bei der Behandlung mit Benzoylchlorid zu erkennen; denn unter Abspaltung der zwischen den beiden Stickstoffatomen stehenden Methingruppe als Ameisensäure bildet sich das Dibenzoyl-o-phenylendiamin. Ebenso wird hydriertes Carbostyril, aus Dekahydrochinolin durch Oxydation entstanden, schon bei 0° durch Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion aufgespalten zur sechsfach hydrierten o-Benzoyl-aminohydrozimtsäure. Während also diese Ringsysteme auf Benzoylchlorid mit Ringaufspaltung reagieren, so muß bezüglich des Ringes im 3,3-Dimethyl-indolenin gesagt werden, daß er Benzoyl- und anderen Säurechloriden gegenüber beständig

[24]) Ar. 259, 139.
[25]) A. 318, 90.
[26]) A. 273, 342.

ist. Der Angriffspunkt für die Haloide liegt in der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Das 2-C-Atom ist durch den Wasserstoff so wenig belastet, daß die Doppelbindung hinreichend Restvalenzen für die Anlagerungsreaktionen mit den Säurehalogeniden zur Verfügung stellt, die durch den basischen Charakter des Indolenins noch erleichtert werden.

Beschreibung der Versuche.

A. 3,3-Dibenzyl-2-phenyl-indolenin.

1. Darstellung des Dibenzyl-acetophenons.

10 g zweimal umkristallisierte Dibenzyl-essigsäure vom Schmelzpunkt 89—90° lösten sich, mit 10 ccm Thionylchlorid (statt 5 ccm) übergossen, sofort auf. Man erhitzte eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Ohne das überschüssige Thionylchlorid abzudestillieren, wurde die klare Lösung in 175 ccm 13,3 n-Ammoniak bei 0—5° unter gleichzeitiger Außenkühlung nach und nach eingegossen. Unter lebhafter Reaktion trat sofort Amidbildung ein. Aus Benzol umkristallisiert erhielt man es in Nadeln vom Schmelzpunkt 128—129°. Die Ausbeute betrug 9 g = 90,4% der Theorie.

4,1 g ($^4/_{24}$ mol) Mg-Späne nach Grignard wurden mit 100 ccm abs. Aether übergossen und nach Zugabe von 26,4 g ($^4/_{24}$ mol) Brombenzol über Nacht unter Kühlung mit Eiswasser stehen gelassen. Nach 15 Stunden hatte sich der größte Teil des Metalles umgesetzt. Die Auflösung des Restes wurde durch Erwärmen des Aethers mit warmem Wasser bewirkt. Zu der so dargestellten Grignardlösung wurden 9 g ($^3/_{24}$ mol) Dibenzyl-acetamid in abs. ätherischer Lösung unter Außenkühlung zugegeben, um die sich heftig vollziehende Reaktion zu mildern. Man erhitzte 20 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten gab man zu der ätherischen Lösung 30 g Eis und dann zur Zersetzung der Mg-Komponente 50 ccm 6 n-HCl. Es bildete sich ein Niederschlag, der auf dem Aether schwamm. Man trennte die Aetherschicht von der wäßrigen im Scheidetrichter und filtrierte den Aether.

Der Rückstand war in Chloroform löslich. Durch Umlösen aus Methanol gewann man Nadeln vom Schmelzpunkt 234°; sie waren halogenhaltig, auch konnte Stickstoff nachgewiesen werden. Dieses Zwischenprodukt der Grignardreaktion konnte durch Erhitzen mit Wasser hydrolysiert werden. Man gelangte so zum Keton, das aus Methanol ungelöst, Nadeln vom Schmelzpunkt 78° gab. Die Hauptmenge des Ketons wurde immer in Gestalt des oben beschriebenen Zwischenproduktes gewonnen. Der Aether hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein braunes Oel, das im Säbelkolben im Vakuum destilliert wurde. Anfangs ging Diphenyl über, das aus Methanol das reine Produkt vom Schmelzpunkt 69° lieferte. Beim weiteren Erhitzen im Metallbad ging unter 24 mm Druck von 230—260° ein bald erstarrendes Oel über, das ebenfalls aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Es kamen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°, ein geringer Prozentsatz des Ketons war also bei der Zersetzung der Grignardlösung in den Aether gegangen.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

$C_{22}H_{20}O$ (300)	Ber.: 88,00% C	6,66% H,	
	Gef.: 87,78% C	6,74% H.	

Die Ausbeuten an Keton schwankten zwischen 22% und 54,1%. Es ist notwendig, daß Amid mit der Grignardlösung mindestens 18—20 Stunden zu erhitzen; denn, wie angestellte Versuche ergaben, war beispielsweise nach 3 Stunden eine nur geringe Umsetzung des Amids festzustellen. Bei der Zersetzung der Grignardlösung kristallisierte aus dem Aether beim Verdampfen das Amids wieder aus, mithin hatte noch keine erschöpfende Reaktion stattgefunden.

2. Darstellung des Dibenzyl-acet-N-äthyl-anilids.

Da das freie Amid der Dibenzyl-essigsäure sich nicht glatt in das Keton überführen ließ, hoffte man durch Umsetzung eines disubstituierten Amids mit dem Grignardreagens bessere Ausbeuten zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde das Dibenzyl-acet-N-äthyl-anilid dargestellt, das bei der Ketonsynthese keine besseren Ausbeuten lieferte als das freie Amid.

10 g Dibenzyl-essigsäure wurden mit 10 ccm Thionylchlorid übergossen und eine halbe Stunde unter Rückfluß auf

dem Wasserbad gehalten, dann am absteigenden Kühler das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Das entstandene Dibenzyl-acetylchlorid wurde allmählich in die Lösung von 15 g (statt 10,1 g) Aethyl-anilin in 60 ccm trocknem Benzol unter Kühlung eingetragen. Unter Erwärmung bildete sich sofort das salzsaure Salz des Aethyl-anilins. Die zu Beginn farblose Lösung nahm eine gelbe Färbung an. Das Chlorhydrat wurde abgesaugt. Die benzolische Lösung zeigte keinen Geruch des Säurechlorids mehr. Man schüttelte das Benzol mit 2-n Salzsäure, um das überschüssige Aethyl-anilin dann mit wäßrigem Ammoniak, um etwa entstandene Dibenzyl-essigsäure zu binden. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mit Calciumchlorid und Destillieren des Benzols erhielt man ein braunes Oel, das, in wenig heißem Petroläther aufgenommen, dann in Eis beim Anreiben kristallisierte. Man erhielt so derbe, rechtwinklige Platten vom Schmelzpunkt 72—73°. Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser und Ammoniak. Die Stickstoffprobe nach Lassaigne war positiv.

$C_{24}H_{25}NO$ (343) Ber.: 83,97% C 7,29% H
Gef.: 84,08% C 7,82% H

3. Darstellung des Phenylhydrazons des Dibenzyl-acetophenons.

500 mg Keton wurden mit 210 g Phenylhydrazin (ber. 170 mg) im Rundkölbchen auf dem Wasserbade verschmolzen. In zwei Stunden entstand unter Wasserbildung das Phenylhydrazon. Das dunkelrote Oel kristallisierte nicht. Man löste darum in Eisessig und ließ eine Stunde im Eisschrank stehen. Die entstandenen Kristalle wurden nach dem Filtrieren aus Methanol zu derben Platten umgelöst, die unter Sintern bei 94° schmolzen. Die Kristalle sind schwach gelb gefärbt.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

$C_{28}H_{26}N_2$ (390) Ber.: 86,15% C 6,67% H 7,18% N
Gef.: 85,91% C 6,84% H 7,36% N

4. Versuchte Darstellung des Semicarbazons des Dibenzyl-acetophenons.

300 mg Keton wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 150 mg Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in wenig

Wasser, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man nahm in 10 ccm abs. Alkohol auf, versetzte mit n-Natronlauge zur Neutralisation des Chlorhydrats, kochte eine Stunde am Rückflußkühler, destillierte den Alkohol ab, filtrierte nach neuem Lösen in 10 ccm abs. Alkohol und ließ erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle waren reines Keton vom Schmelzpunkt 78°. 300 mg Keton in 5 ccm abs. Alkohol und 170 mg Semicarbazidchlorhydrat, in sehr wenig Wasser gelöst, wurden zusammengegeben und auf dem Wasserbade eingedampft. Auch hier konnten nur die beiden Komponenten isoliert werden.

5. Darstellung des 3,3-Dibenzyl-2-phenyl-indolenins.

Anfangs versuchte ich, das Phenylhydrazon durch Schütteln mit Chloroform und 12-n Salzsäure zum Indolenin zu kondensieren. Auch Versuche, die Zinkchloridverbindung der Base zu isolieren, führten zu keinem Ergebnis. Schließlich gelangte ich auf folgendem Wege zum Ziele.

2 g Phenylhydrazon, gewonnen aus Keton und Phenylhydrazin, wurden ohne vorhergehende Isolierung mit 6 g wasserfreiem Zinkchlorid und 7 g abs. Alkohol unter Einleiten von Wasserstoff 20 Stunden bei 105° am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzte man unter Zugabe von Eis mit einem Ammoniak-Aether-Gemisch. Das wasserlösliche Zinkaminsalz blieb in der wäßrigen Schicht, während der Aether das Indolenin aufnahm. Den Aether schüttelte man mit 5-n Salzsäure. In der wäßrigen Schicht befand sich nun Indoleninchlorhydrat und das etwa vorhandene Phenylhydrazin-chlorhydrat. Man zog die Säureschicht mit Chloroform aus, in das nur das Indoleninchlorhydrat geht. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Chloroforms blieb ein Oel, das nicht kristallisierte. Um die freie Base zu gewinnen, behandelte man das Indoleninchlorhydrat darstellende Oel mit Ammoniak-Aether. Der Aether gab nach dem Trocknen und Verdampfen ein Oel, das beim Reiben erstarrte. Aus Petroläther kamen 225 mg in zu Drusen vereinigten Nadeln, die bei 125° schmolzen. Die Base lieferte mit ätherischer Pikrinsäure ein Pikrat, mit Perchlorsäure ein Perchlorat und war meist sehr leicht löslich.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

$C_{23}H_{23}N$ (373)	Ber.:	90,08%	C	6,17%	H	3,75% N,
	Gef.:	90,51%	C	6,02%	H	3,98% N.

B. 3,3-Dimethyl-indolenin.

Als Ausgangsmaterial diente die Zinkchloridverbindung des 3,3-Dimethyl-indolenins, die nach der Brunnerschen Vorschrift[27]) durch Fällen mit 2-n Salzsäure unter Zugabe von Eis gewonnen wurde. Hier kann auch ein andere Darstellung mit Vorteil Platz greifen. Versetzt man die Lösung von Zinkchlorid in abs. Alkohol nach Zugabe des Phenylhydrazons (105 g Zinkchlorid, 70 g abs. Alkohol, 35 g Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds) mit Eisessig (5 ccm), läßt über Nacht stehen und erwärmt jetzt auf dem Wasserbade, gleichzeitig Wasserstoff einleitend, so beginnt nach 2 Stunden das Zinksalz der Base sich kristallin auszuscheiden. Bei vorliegendem Versuch ließ man nach 3 Stunden erkalten. Es schied sich die Hauptmenge in gelben, kristallinen Flocken aus. Nach dem Absaugen konnten aus dem Filtrat durch Einengen im Vakuum, im Gegensatz zu Brunner, weitere Mengen des Zinksalzes isoliert werden. Der Vorteil des Arbeitens im essigsauren Medium beruht auf der kristallinen Natur der Fällung, die nach dem Brunner'schen Verfahren nicht immer gewährleistet ist. Zuweilen erhält man nämlich bei der Fällung klebrige Flocken, die sich durch Absaugen an der Pumpe und Abpressen auf Ton nur in langwieriger Operation von den anhaftenden Mutterlaugen trennen lassen. Da beim Umkristallisieren starke Verluste unvermeidlich sind, wurde die frisch gefällte Zinkchloridverbindung der Base, wie bei H. Leuchs[28]) und A. Hoffmann angegeben ist, sofort mit Ammoniak-Aether zersetzt und der Aether nach dem Trocknen verjagt. Das bleibende Oel, die monomolekulare Form der Base, erstarrte hierbei teilweise sofort kristallin, wenn man mit 10 g und mehr des Zinksalzes arbeitete. Durch Digerieren mit Aether befreite man die Kristalle, die bereits die trimolekulare Form des 3,3-Dimethyl-indolenins darstellten, von dem anhaftenden Oel, das man durch Er-

[27]) M. 16, 850.
[28]) B. 62, 879.

hitzen mit Wasser ebenfalls in die trimolekulare, kristalline Form überführte. Die Base wurde durch Umkristallisieren aus Benzol rein gewonnen.

6. Darstellung des 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinols $C_{17}H_{17}O_2N$.

500 mg kristallisierte Base wurden mit 0,5 ccm Benzoylchlorid übergossen. Hierbei trat Erwärmung ein. Nach halbstündigem Stehen nahm man in 10 ccm Benzol auf und schüttelte über Nacht mit 20 ccm Wasser. Nach Trennung der beiden Schichten trocknete man das Benzol und verdampfte. Es blieb ein farbloser Körper, der, aus Methanol umkristallisiert, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 201 bis 203° gab. Die Ausbeute betrug 250 mg = 31,4% der Theorie. Kristallform, Schmelz- und Mischschmelzpunkt ergaben die Identität mit dem Körper, den H. Leuchs[29]) und A. Hoffmann durch Hydrolyse des Dibenzoylproduktes des 3,3-Dimethyl-indolenins mit 90%iger Essigsäure erhalten hatten.

7. Darstellung des 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-amino-indolins aus 1-Benzoyl-2-chlor-3,3-dimethyl-indolin $C_{17}H_{18}ON_2$.

900 mg Indolenin versetzte man mit 0,8 ccm Benzoylchlorid und ließ eine halbe Stunde stehen, nachdem man 5 ccm trocknes Benzol zugegeben hatte. 30 ccm trocknen Methanols sättigte man bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniakgas. Unter Rühren trug man die benzolische Lösung in das Methanol-Ammoniak-Gemisch ein. Die Reaktion war an einer deutlich wahrnehmbaren Erwärmung erkennbar. Man ließ 24 Stunden stehen. Dann versetzte man die Lösung mit Aether, es fielen Kristalle (Ammoniumbenzoat). Man schüttelte die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat, trocknete und verdampfte den Aether. Das bleibende Oel ließ man 44 Stunden im Eisschrank stehen, rieb dann mit Petroläther an und erhielt bald Kristalle, die in warmem Aether gelöst, durch Petroläther wieder gefällt wurden. Man gewann so 450 mg = 27,3% der Theorie vom Schmelzpunkt 110—112°, die wieder durch die Kristallform und den Schmelzpunkt mit dem von H. Leuchs[30]) und A. Hoffmann erhaltenen Körper identifiziert werden konnten.

[29]) B. 62, 880.
[30]) B. 62, 881.

8. Darstellung des Dibenzoylderivates des 3,3-Dimethyl-2-indolinols $C_{24}H_{21}O_3N$.

850 mg Base versetzte man mit 0.7 ccm Benzoylchlorid und gab 10 ccm trockenes Benzol hinzu, um die Einwirkung inniger zu gestalten. Diese Lösung wurde nach einer halben Stunde eingetragen in eine Suspension von 790 mg (statt 690 mg) Silberbenzoat in 15 ccm trocknem Benzol. Man schüttelte über Nacht auf der Maschine. Nach dem Filtrieren der Silbersalze engte man die benzolische Lösung bis fast zur Trockne ein. So gewann man Kristalle, die, aus Aceton umgelöst, rechteckige Tafeln vom Schmelzpunkt 147—148° darstellten. In Löslichkeit, Kristallform und Schmelzpunkt ergab sich die Gleichheit mit dem von H. Leuchs und A. Hoffmann[31]) beschriebenen Körper. Die Ausbeute belief sich auf 720 mg = 33,1% der Theorie.

9. Darstellung des 1-Benzoyl-2-methoxyl-3,3-dimethyl-indolins $C_{16}H_{19}O_2N$.

600 mg kristallisiertes Indolenin versetzte man mit 0,5 ccm Benzoylchlorid und gab nach einer Viertelstunde 10 ccm trockenes Benzol zu.

300 mg Na löste man in 7 ccm reinem und trockenem Methanol. Als man hierzu die benzolische Lösung gab, trat die Reaktion sofort unter Natriumchloridbildung ein. Man filtrierte vom Salz, zersetzte mit Natriumbicarbonat-Lösung, schüttelte mit Chloroform aus, trocknete und destillierte das Lösungsmittel. Es blieb ein Oel, aus dem man durch Animpfen Kristalle gewann. Das Rohprodukt wurde aus Petroläther umgelöst zu derben, trapezförmigen Kristallen, die bei 68° sintern und bei 70—71° schmelzen, wie für den auf anderem Wege gewonnenen Stoff angegeben[32]) ist. Die Ausbeute betrug 350 mg, das sind 29,1% der Theorie.

10. Darstellung des 1-Benzoyl-2-0-acetyl-3,3-dimethyl-indolins.

500 mg Base wurden mit 0,6 ccm Benzoylchlorid übergossen. Man löste in 15 ccm trocknem Benzol und trug in die Aufschlämmung von 700 mg (statt 580 mg) Silberacetat

[31]) B. 62, 880.
[32]) B. 62, 980.

in 10 ccm trocknem Benzol ein. Man schüttelte über Nacht auf der Maschine. Nach dem Abfiltrieren und Verdampfen des Benzols wurden die bleibenden Kristalle zu Oktaedern umgelöst, die den Schmelzpunkt 157—160° zeigten. Die Ausbeute betrug 300 mg = 28,1% der Theorie. Ueber P_2O_5 bei 100° und 12 mm Druck war der Körper konstant.

Analyse: $C_{19}H_{19}O_3N$ (309)

Ber.: 73,78% C 6,14% H,
73,37% C 6,53% H.

11. Darstellung des 1-Acetyl-3,3-dimethyl-2-indolinols $C_{12}H_{15}O_2N$.

300 mg Base wurden mit 0,3 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen. Der Eintritt der Reaktion zwischen den beiden Komponenten konnte durch die entstehende Erwärmung festgestellt werden. Man ließ eine halbe Stunde stehen und nahm dann in 10 ccm Benzol auf. Ueber Nacht schüttelte man mit 15 ccm Wasser auf der Maschine. Nachdem man die Benzolschicht von der wäßrigen im Scheidetrichter getrennt hatte, trat beim Stehenlassen Kristallisation ein. Man engte die Lösung ein und erhielt Kristalle vom Schmelzpunkt 118—119°, die nach Löslichkeit und Kristallform wie auch Schmelzpunkt mit dem von H. Leuchs[33]) und A. Hoffmann bei der Hydrolyse eines Diacetylproduktes des 3,3-Dimethyl-indolenins mit 90%iger Essigsäure erhaltenen Körpers übereinstimmten. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

12. Darstellung des 1-Acetyl-2-amino-3,3-dimethyl-indolins $C_{12}H_{16}ON_2$.

500 mg Indolenin wurden mit 0,5 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen. Es trat Erwärmung ein. 20 ccm reinen und trocknen Methanols wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem Ammoniakgas gesättigt. Man nahm das Säurehalogenid-Anlagerungsprodukt der Base in 20 ccm trockenem Benzol auf und goß langsam ein in Methanol-Ammoniak. Die Reaktion trat sofort ein, erkennbar an der Temperaturerhöhung. Man versetzte mit Wasser und ätherte aus. Nach dem Trocknen wurde der Aether ver-

[33]) B. 62, 879.

jagt. Man erhielt Blättchen, auch derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 80—81°. Ueberwiegend war das Indolinol entstanden, die Ausbeute an Aminokörper betrug 80 mg, das sind 11,4% der Theorie. Die chemischen Eigenschaften und der Schmelzpunkt ergaben Uebereinstimmung mit dem von H. Leuchs[34]) und A. Hoffmann beschriebenen Stoff.

13. Versuch mit Acetylchlorid und Silberacetat.

500 mg Indoleninbase wurden mit 0,5 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen. Es trat Erwärmung ein. Man nahm in 25 ccm trocknem Benzol auf und schüttelte mit einem Ueberschuß von Silberacetat (ber. 580 mg) über Nacht auf der Maschine. Man filtrierte dann das abgeschiedene Silberchlorid bezw. das nicht umgesetzte Silberacetat, wusch mit trocknem Benzol nach und destillierte das Lösungsmittel ab. Aus dem weit eingeengten Benzol gewann man einen farblosen Körper, der aus Aceton oder Petroläther umgelöst wurde zu vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 118—119°. Demnach war vollständige Verseifung zum Indolinol eingetreten, trotzdem man unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet hatte.

14. Versuch mit Acetylchlorid und Silberbenzoat.

800 mg kristalline Base wurden mit 0,8 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen. Hierbei trat Erwärmung ein. Man schüttelte mit 1,5 g (statt 1,2 g) Silberbenzoat in 25 ccm trocknem Benzol über Nacht auf der Maschine. Man filtrierte wieder das ausgeschiedene Silbersalz bezw. das nicht umgesetzte Silberbenzoat und erhielt nach dem Verdampfen des Benzols ein Oel, das durch Spuren von Silber oder Silbersalz dunkel gefärbt war. Man erhitzte zweimal mit Petroläther und Tierkohle und filtrierte. Das Oel ließ sich nicht rein und farblos gewinnen. Auch längeres Stehen im Eisschrank führte nicht zur Kristallisation, die wohl durch die Anwesenheit des Fremdkörpers verhindert wurde.

15. Anlagerung von p-Nitro-benzoylchlorid an 3,3-Dimethylindolenin zu (1)p-Nitrobenzoyl-2-chlor-3,3-dimethylindolin.

300 mg kristallisiertes Indolenin in 3 ccm trocknem Benzol wurden mit 400 mg p-Nitro-benzoylchlorid verrieben.

[34]) B. 62, 880.

Hierbei ließ sich Temperaturerhöhung beobachten. Anfangs war die Masse rotbraun, bis durch die Erwärmung Verflüssigung einsetzte und die Lösung sich gelb färbte. Nach kurzer Zeit begann Kristallisation. Man saugte ab, wusch mit wenig trocknem Benzol nach. Der Körper kristallisierte in zu Drusen vereinigten Nadeln, die den Schmelzpunkt 147—148° unter Zersetzung besaßen. Die Beilsteinprobe war positiv. Das Benzolfiltrat gab mit ätherischer Pikrinsäure keine Fällung, enthielt also kein Indolenin mehr. Bei 79° und 12 mm Druck über P_2O_5 verlor die Substanz nichts.

Analyse: $C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$ (330,5)

Ber:	61,72% C	4,54% H
Gef:	61,46% C	4,57% H.

16. Darstellung
des 1-p-Nitro-benzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinols.

880 mg des oben beschriebenen Anlagerungsproduktes von p-Nitro-benzoylchlorid wurden in 10 ccm Benzol aufgenommen und über Nacht mit 20 ccm Wasser geschüttelt. Es schied sich ein farbloser Körper aus. Das Benzol-Wasser-Gemisch wurde noch auf dem Wasserbade erwärmt, bis der ausgeschiedene Stoff wieder in Lösung gegangen war. Dann trennte man die beiden Schichten im Scheidetrichter. Das Benzol gab nach dem Verdampfen 380 mg vom Schmelzpunkt 169—170° in Form von Nadeln. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, aus dem er beim Eindunsten in rechtwinkligen Tafeln kommt. Er löst sich in der Kälte in Aether und in Eisessig; ist in der Hitze löslich in Chloroform und Essigester; unlöslich in kaltem und heißem Petroläther. Die Ausbeute an gereinigtem Material belief sich auf 44,1% der Theorie, berechnet auf das Säurechlorid-Anlagerungsprodukt. Der Körper verlor über P_2O_5 bei 100° und 12 mm Druck ca. 9,5%

Analyse: $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (312)

Ber:	65,38% C	5,12% H
Gef:	65,05% C	5,15% H.

17. Versuch der Reduktion des (1)p.Nitrobenzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinols zum Aminoderivat.

Man löste 300 mg des unter Nr. 16 beschriebenen Körpers in 12 ccm Eisessig und erwärmte mit 1,5 g Zinkstaub auf

dem Wasserbade. Die beim Lösen entstandene gelbe Farbe hellte sich langsam auf. Man erhitzte, bis das Lösungsmittel farblos war. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren der Essigsäure zog man mit Chloroform aus, trocknete und verjagte das Chloroform. Man erhielt so ein braunes Oel, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Auch beim Versetzen mit ätherischer Pikrinsäure trat lediglich eine Farbvertiefung ein.

18. Darstellung des m-Brom-benzoylbromids $C_7H_4OBr_2$ (263,8).

1 g m-Brom-benzoesäure wurde mit 3 g (statt 2,1 g) Phosphorpentabromid unter häufigem Umschütteln im Kölbchen auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, so, daß eine Reaktion nur langsam einsetzen konnte, bis sich ein braunes Oel bildete. Das Oel wurde im Vakuum destilliert. Zuerst ging das gebildete Phosphoroxybromid bei 38 mm unterhalb 100° über. Das m-Brom-benzoylbromid destillierte dann bei 155—156°. Es ist ein farbloses Oel, das an der Luft raucht. Die Ausbeute betrug ungefähr 1,05 g, das sind rund 79% der Theorie.

19. Anlagerung von m-Brom-benzoylbromid an 3,3-Dimethyl-indolenin $C_{17}H_{15}ONBr_2$.

450 mg Indolenin, mit 1 mg-Brom-benzoylbromid übergossen, erstarrten in Kürze kristallin. Man preßte auf Ton ab und wusch mit trocknem Petroläther, der derbe Kristalle hinterließ. Sie schmolzen im evakuierten Röhrchen bei 114—115°.

Analyse: $C_{17}H_{15}ONBr_2$ (408,8)
Br. Bestimmung: Ber: 39,10% Br Gef: 38,68% Br

20. Versuchte Darstellung des 1 Benzoylsulfo-3,3-dimethyl-2-chlor-indolins.

400 mg Base wurden mit 0,6 ccm Benzolsulfo-chlorid (ber: 490 mg) übergossen. Beim Verreiben trat Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit war das Reaktionsgemisch zu einem gelben, kristallinen Brei erstarrt. Das überschüssige Benzolsulfo-chlorid wurde auf Ton abgepreßt und die erhaltenen Kristalle mehrmals mit trocknem Petroläther im Vakuum gewaschen. Man erhielt so derbe Prismen, die im evakuierten

Röhrchen bei 109—110° unter Sintern schmolzen. Bei dem Versuch, aus trocknem Benzol umzukristallisieren, erhielt man eine blutrot gefärbte Lösung, aus der kein wohl definiertes Produkt zu erhalten war.

Analyse der im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrockneten Substanz: $C_{16}H_{16}O_2NClS$ (321,5)

Analysen:	Ber:	59,72% C	4,97% H
	Gef:	68,09% C	6,10% H
		69,53% C	6,25% H.

Die Werte entstammen zwei auf dem gleichen Wege gewonnenen Produkten. Die Beilsteinprobe war positiv. Schwefel konnte nach dem Glühen sowohl mit Nitroprussidnatrium wie auch mit Bleiacetat nachgewiesen werden. An der Luft wie im Röhrchen färbte sich das Produkt aus 3,3-Dimethyl-indolenin und Benzolsulfo-chlorid langsam ziegelrot, der Körper ist also labil, er läßt sich ja auch nicht umlösen. So erklären sich wohl die zu hohen Werte der Verbrennungen dadurch, daß das analysierte Produkt als Verunreinigung nicht umgesetztes 3,3-Dimethyl-indolenin enthielt.

24. Versuche mit Benzoylchlorid und Phenol.

Um den Phenoxyrest an die Base anzulagern, versuchte man das Reaktionsprodukt aus Benzoylchlorid und der Base derart mit Phenolnatrium umzusetzen, daß unter NaCl-Bildung in 2-Stellung der Phenoxyrest eintrat. 500 mg Base übergoß man mit 0,5 ccm Benzoylchlorid und nahm in 5 ccm trocknem Benzol auf. Man fügte 500 mg trocknes Phenolnatrium hinzu und beobachtete Erwärmung. Nach dem Abkühlen erstarrte die Lösung. Man löste aus Benzol unter Abfiltrieren des Natriumchlorid um und erhielt Nadeln vom Schmelzpunkt 218—240° nach Sintern.

Da auf diesem Wege kein einheitliches Produkt zu erhalten war, versuchte man durch Verschmelzen des Diacetylkörpers aus 3,3-Dimethyl-indolenin mit kristallinem, trocknem Phenol einen Ersatz des Acetoxyls durch den Phenoxyrest zu erzwingen. Nachdem man auf dem Wasserbade verschmolzen hatte, blieb trotz Anwendung berechneter Mengen der Geruch nach Phenol bestehen. Eine Vakuumdestillation lieferte zuerst das Phenol, später gingen Spuren eines Oels über bezw. trat Verharzung ein.

22. Versuch mit Benzoylchlorid und Silbernitrit.

300 mg Indolenin wurden mit 0,3 ccm Benzoylchlorid übergossen. Man ließ eine halbe Stunde stehen und nahm dann in 15 ccm trocknem Benzol auf. Man schüttelte über Nacht mit 500 mg Silbernitrit und weiteren 10 ccm trocknen Benzols. Bei dem Zusammengeben der beiden benzolischen Lösungen trat sofort Gelbfärbung ein. Nach dem Schütteln filtrierte man die Silbersalze, dampfte das Benzol ab und erhielt so Kristalle, die sich in Alkohol in der Wärme lösten. Beim Abkühlen fielen Stäbchen, Oktaeder bezw. Kristalle mit Doma vom Schmelzpunkt 201—203°. Es war also Verseifung zum Indolinol eingetreten.

23. Versuch mit Benzoylchlorid und Silbercyanid.

400 mg Base wurden mit 0,7 ccm Benzoylchlorid übergossen und nach einer halben Stunde in 15 ccm trocknem Benzol aufgenommen. Diese Lösung schüttelte man über Nacht mit 500 mg Silbercyanid und weiteren 10 ccm trocknen Benzols auf der Maschine. Nach dem Schütteln wies die benzolische Lösung den Geruch von freier Blausäure auf. Die Silbersalze wurden filtriert, das Benzol war dann klar und farblos. Beim Einengen trat Gelbfärbung ein. Durch fraktionierte Kristallisation konnte man 200 mg eines bei 176° schmelzenden Körpers isolieren, der bei der Analyse als unreines 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-indolinol erkannt wurde. Aus der Mutterlauge gewann man 170 mg eines bei 120—124° nach Sintern schmelzenden Körpers, der einmal aus Aether umgelöst, im evakuierten Röhrchen bei 134° schmolz. Erhitzte man eine Probe mit Natronlauge und fing das entweichende Gas in Nessler's Reagens auf, so trat eine starke rotbraune Trübung auf. Aus warmem Aether kam der Körper in zu Drusen vereinigten Nadeln oder Stäbchen. Bei einem zweiten Versuch gewann man aus dem Benzol, nach dem Filtrieren der Silbersalze und Einengen des Lösungsmittels, nur ein rotbraunes Oel, das beim Anreiben mit Petroläther erstarrte. Zog man die Masse mit siedendem Petroläther aus und verdampfte, so gewann man einen kristallinen Rückstand, der, in Aether aufgenommen, mit Petroläther wieder gefällt werden konnte. Es kamen hier zu Drusen vereinigte Stäbchen vom Schmelzpunkt 134°. Doch

wurde der Reaktionsverlauf wegen der schlechten Ausbeuten nicht weiter verfolgt.

24. Versuch einer Anlagerung von Bromcyan an 3,3-Dimethyl-indolenin.

500 mg Base verrieb man mit 400 mg (statt 365 mg) Bromcyan. Es trat eine schwache Verfärbung ein. Nach Zugabe von 3 ccm trocknen Benzol erfolgte zunächst Abkühlung auf 16° C, dann Erhöhung auf 22°. Die vorübergehende Temperaturerniedrigung ist auf das Bromcyan zurückzuführen. Dieser Körper löst sich, wie bei dem folgenden Versuch ermittelt wurde, in Benzol unter Abkühlung auf die angegebene Temperatur. Das Benzol war anfangs hellgelb gefärbt, wurde dann aber dunkler. Man ließ über Nacht bei gewönlicher Temperatur stehen. Die Farbe des Benzols war jetzt die des flüssigen Broms, es hatte sich ein Harz ausgeschieden.

300 mg Base, in kaltem, trocknem Benzol gelöst, versetzte man mit der benzolischen Lösung von 300 mg Bromcyan. Nach zweistündigem Stehen destillierte man das Benzol im Vakuum. Es blieben schwach gelb gefärbte Kristalle, die man in Benzol aufnahm und auf dem Wasserbade einengte. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gewann man einen rot gefärbten Körper, der im evakuierten Röhrchen bei 140—141° schmolz. Die roten Kristalle zeigten den Geruch der freien Indoleninbase, wie er bei dem Erhitzen des Oeles, gewonnen aus dem Zinksalz der Base, mit Wasser als Charakteristikum auftritt. Umkristallisieren aus trocknem Benzol oder abs. Aether führte nicht zu einem reinen Produkt, man erhielt Oele. Die Beilsteinprobe mit den roten Kristallen war positiv. Mit ätherischer Pikrinsäure gab es einen geringen Niederschlag. Die Analyse zeigte, daß man die freie Base, das heißt 3,3-Dimethyl-indolenin, vielleicht mit einem minimalen Anteil des Bromcyan-Anlagerungsproduktes gemischt, vor sich hatte.

25. Versuch einer Darstellung des 1-Benzoyl-3,3-dimethyl-2-anilido-indolins.

500 mg kristallisierte Base wurden mit 0,6 ccm Benzoylchlorid übergossen und in 12 ccm trocknem Benzol aufgenommen. Man goß ein in die Lösung von überschüssigem

Anilin (1,2 g) in 20 ccm trocknem Benzol. Unter Erwärmung bildete sich sofort das salzsaure Salz des Anilins. Nach dem Filtrieren engte man auf dem Wasserbade ein und erhielt nach dem vollständigen Verdunsten des Benzols ein rotbraunes Oel, das in der Kälte beim Anreiben mit Methanol bald kristallin erstarrte. Aus Alkohol kamen derbe Kristalle, vom Schmelzpunkt 163°, die nach Kristallform und Löslichkeit wie auch dem Schmelzpunkt als Benzanilid erkannt wurden. Nach dem Verdunsten des Methanols blieb wiederum ein braunes Oel, das wenig farblose Kristalle gewinnen ließ, die mit Pikrinsäure gefällt wurden. Die Base ließ sich so nachweisen, aber nicht zurückgewinnen; denn das restliche Oel verharzte.

26. Versuch mit Benzoylchlorid und metallischem Natrium.

600 mg Indoleninbase versetzte man mit 0,6 ccm Benzoylchlorid und gab 10 ccm trocknes Benzol hinzu. Xylol, in dem sich 1 g (ber: 600 mg) metallisches Natrium befand, wurde im Rundkolben bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt, dann mit einem Kork verschlossen und bis zur feinpulvrigen Verteilung des Natriums geschüttelt. Zu diesem Natriumpulver gab man die Lösung des Benzoyl-Chlor-Anlagerungsproduktes in Benzol zu. Da in der Kälte keine Reaktion erkennbar war, erhitzte man drei Stunden am Rückflußkühler. Hierbei nahm die Lösung eine rote Farbe an, auch bildete sich ein farbloser Niederschlag, der wohl als Natriumchlorid anzusprechen war. Nach dem Filtrieren und Einengen des Benzols blieb ein braunes Oel, das nicht zum Kristallisieren zu bewegen war.

27. Reaktion mit Benzoylchlorid und Darstellung eines Pyridiniumsalzes.

1 g kristalline Base wurden mit 0,9 ccm Benzoylchlorid übergossen. Nach einer Stunde nahm man in 15 ccm trocknen Benzols auf und schüttelte über Nacht mit 500 mg Pyridin I von Kahlbaum in 10 ccm trocknem Benzol. Der Beginn der Reaktion gab sich durch eine sofort auftretende Niederschlagsbildung zu erkennen. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und auf Ton abgepreßt. Aus der benzolischen Mutterlauge gewann man beim Einengen Kristalle, die als Rhomben und Trapeze vom Schmelzpunkt 184° kamen. Die

Beilsteinprobe war positiv. Der Stoff war in fast allen organischen Mitteln unlöslich. Die Analyse erfolgte mit dem lufttrocknen Rohprodukt.

Analysen: $C_{22}H_{21}ON_2Cl$ (364,5)

Ber:	72,43% C	5,76% H	7,68% N	9,74% Cl
Gef:	71,37% C	6,57% H	7,47% N	10,24% Cl
	73,08% C	6,86% H.		

Da eine Reinigung durch Umlösen nicht erfolgen konnte, so sind die Analysenwerte doch soweit genügend, daß man die Existenz eines Pyridiniumsalzes als hinreichend erwiesen betrachten kann.

28. Versuch mit Benzolsulfochlorid und Pyridin.

500 mg kristalline Base wurden mit 610 mg Benzolsulfochlorid zur Reaktion gebracht. Man löste in 12 ccm trocknem Benzol und schüttelte die Nacht mit 300 mg Pyridin I von Kahlbaum in 15 ccm trocknem Benzol. Nach 16 Stunden wurde die klare Lösung im Vakuum eingeengt. Man erhielt aus dem Benzol hellgelbe Kristalle, die im evakuierten Röhrchen bei 110° nach Sintern schmolzen. Es hatte also keine Einwirkung des Pyridins auf das Benzolsulfochlorid-Anlagerungsprodukt stattgefunden.

29. Darstellung des 1-Carbäthoxy-3,3-dimethyl-2-indolinols.

400 mg Base wurden mit 0,4 ccm Chlorkohlensäure-äthylester übergossen. Die lebhafte Reaktion gab sich durch starke Erwärmung zu erkennen, die bis zur Verflüssigung des gelb gefärbten Reaktionsgemisches führte. Man nahm in 10 ccm Benzol auf und schüttelte über Nacht mit 10 ccm Wasser. Nach Trennung der beiden Schichten verdampfte man das Benzol. Das bleibende Oel, das schön fluoreszierte, erstarrte beim Anreiben mit Aether. Aus Petroläther kamen zu Drusen vereinigte Stäbchen, die bei 84° scharf schmolzen

Analyse: $C_{13}H_{17}O_3N$ (235)

Ber:	66,38% C	7,23% H
Gef:	65,99% C	7,43% H

Konz. Schwefelsäure wird durch die Derivate des 3,3-Dimethyl-indolenins mit Chlorkohlensäure-äthylester grün-blau bis tief blau gefärbt.

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Leuchs,

für die mir bei meiner Arbeit stets gewährte Unterstützung und sein wohlwollendes Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

LEBENSLAUF

Am 21. November 1905 wurde ich, Eduard Wulkow, als Sohn des Bankiers Wilhelm Wulkow und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Herter, zu Berlin geboren. Vom Herbst 1915 bis zum Herbst 1924 besuchte ich das Werner-Siemens-Real-Gymnasium zu Berlin. Nach bestandenem Abiturium wurde ich am 24. Oktober 1924 bei der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität als Student der Chemie immatrikuliert. Am 7. Juli 1928 bestand ich das erste, am 1. November 1929 das zweite Verbandsexamen, am 4. Februar 1930 das Doktorandum in physikalischer Chemie. Bis zum Juli 1931 war ich dann unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Leuchs mit der Anfertigung meiner Dissertation beschäftigt. Ich besuchte die Vorlesungen bzw. Uebungen der Herren Professoren und Dozenten:

Beck, Bergmann, Binz, Bodenstein, Caspari, Dessoir, Diels, Eggert, H. O. L. Fischer, Freundlich, Großmann, Koppel, Kurlbaum, H. Leuchs, H. Maier, Nernst, Paneth, Pilger, H. Pringsheim, P. Pringsheim, Rieffert, Schack, Schlenk, E. Schmidt, H. Schmidt, F. J. Schmidt, Schroeter und Tiede.